

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-200352

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

C23C 2/28

C23C 2/40

(21)Application number : 2000-048295

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 20.01.2000

(72)Inventor : OZAKI JUNICHI  
SAKURAI MICHITAKA  
INAGAKI JUNICHI  
NAGOSHI MASAYASU  
HAMADA ETSUO

## (54) GALVANNEALED STEEL SHEET EXCELLENT IN POWDERING RESISTANCE, AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet excellent in powdering resistance, and its manufacturing method.

SOLUTION: In the galvanized steel sheet, Fe concentration in a plating film is 5-15 wt.%, and the plating film consists of thick-film areas having flat tops and thin-film areas as the balance. In the thick-film areas, the diameter of the flat tops is regulated to  $\leq 150$   $\mu\text{m}$ ; and in the thin-film areas, the area ratio of the areas having film thickness 1-40% of the film thickness in the thick-film areas is regulated to 20-80% of the whole film. This galvanized steel sheet can be manufactured by forming  $\delta$ -phases and/or  $\Gamma$ 1-phases in the region of  $\geq 50\%$  of the surface of the steel sheet in a galvanizing bath, inhibiting, at the alloying treatment for the resultant plating film, alloying in the region where the  $\delta$ -phases and/or  $\Gamma$ 1-phases are formed to provide recessed and projected parts to the plating film, and then flattening the respective tops of the projected parts of the plating film by temper rolling.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-200352

(P2001-200352A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
2/28		2/28	
2/40		2/40	

審査請求 未請求 請求項の数10 書面 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-48295(P2000-48295)

(22)出願日 平成12年1月20日(2000.1.20)

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 小崎 純一

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 櫻井 理孝

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 100097272

弁理士 高野 茂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐パウダリング性の優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき皮膜中のFe濃度が5重量%以上15重量%以下であり、かつ、めっき皮膜は、頂部が平坦な厚膜部分と、残余の薄膜部分とからなり、該厚膜部分は、平坦な頂部の直径が150 $\mu$ m以下であり、また該薄膜部分は、該厚膜部分の膜厚の1%以上40%以下の膜厚を有する部分の面積率が皮膜全体の20%以上80%以下である合金化溶融亜鉛めっき鋼板。亜鉛めっき浴中で鋼板表面の50%以上の領域に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させ、めっき皮膜の合金化処理において $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させた部分で合金化を抑制してめっき皮膜に凹凸を形成し、次いで調質圧延でめっき皮膜の凸部の頂部を平坦にする。

図面代用写真



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき皮膜中のFe濃度が5重量%以上15重量%以下であり、かつ、めっき皮膜は、頂部が平坦な厚膜部分と、残余の薄膜部分とからなり、該厚膜部分は、平坦な頂部の直径が150 $\mu$ m以下であり、また該薄膜部分は、該厚膜部分の膜厚の1%以上40%以下の膜厚を有する部分の面積率が皮膜全体の20%以上80%以下であることを特徴とする、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 めっき皮膜は、体積率で1%以上30%未満の $\zeta$ 相を含み、残部が $\delta$ 1相と $\Gamma$ 1相および $\Gamma$ 相から成ることを特徴とする、請求項1に記載の耐パウダリング性に極めて優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 めっき皮膜は、 $\zeta$ 相の体積率が1%未満であり、残部が $\delta$ 1相と $\Gamma$ 1相および $\Gamma$ 相からなることを特徴とする、請求項1に記載の摩擦特性と耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】 めっき皮膜中の $\Gamma$ 相の50%以上がめっき皮膜の厚膜部分の皮膜/下地鋼板界面に存在することを特徴とする、請求項1～3に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】 下地鋼板が、0.1重量%以上のSi、0.010重量%以上のP、0.1重量%以上のAl、1.0重量%以上のMnのうちのいずれか一種または二種以上を含むことを特徴とする、請求項1～4に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項6】 請求項1～5に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するにあたり、亜鉛めっき浴中で鋼板表面の50%以上の領域に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させ、めっき皮膜の合金化処理において $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させた部分で合金化を抑制してめっき皮膜に凹凸を形成し、次いで調質圧延において調質圧延ロールによってめっき皮膜の凸部の頂部を平坦にすることを特徴とする、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項7】 めっき皮膜の合金化処理における加熱速度を15 $^{\circ}$ C/sec以上とすることを特徴とする、請求項6に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項8】 めっき前の鋼板表面に、粒子状あるいは薄膜状の、Si、Mn、P、Alのうちのいずれか一種又は二種以上の元素を含む酸化物を付与し、亜鉛めっき浴中で鋼板表面に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させることを特徴とする、請求項6又は7に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項9】 下地鋼板に、0.1重量%以上のSi、0.010重量%以上のP、0.1重量%以上のAl、1.0重量%以上のMnのうちのいずれか一種又は二種以上を添加し、焼鈍によりめっき前の鋼板表面に粒子状

あるいは薄膜状の、Si、Mn、P、Alのうちのいずれか一種又は二種以上の元素を含む酸化物を析出させることを特徴とする、請求項8に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項10】 めっき前の鋼板表面に付与した粒子状の酸化物の大きさが、厚さが5nm以上200nm以下で、直径が5nm以上500nm以下であることを特徴とする、請求項8又は9に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 10 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に係わる。より詳細には、板厚が5mm以下の鋼板を下地とする、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、自動車車体の素材として、塗装後の耐食性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が多用されている。これらの自動車車体は形状が複雑なものが多く、また、製造に際して高い生産性が要求されることから、プレス成形により加工される場合が多い。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板をプレス成形により加工する場合には、耐パウダリング性が問題となる。一般に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、非合金化溶融亜鉛めっき鋼板と比較してめっき皮膜が硬く、耐パウダリング性に劣る。特に、皮膜に圧縮力が付加される加工を受けた場合には、皮膜の剥離が起こりやすいという問題がある。

30 【0004】このため、従来より、耐パウダリング性を改善する手段が発明されてきた。例えば、特開平6-33214号公報には、 $\Gamma$ 相の厚みを薄くすることにより耐パウダリング性を向上する方法が開示されている。また、特開平4-103748号公報には、皮膜の合金相を $\zeta$ 相とする方法が開示されている。しかし、これらの皮膜の合金相を制御する方法では、耐パウダリング性の改善効果は不十分であり、より抜本的な解決が望まれている。

## 【0005】

40 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、耐パウダリング性の優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために、特にめっき皮膜の形状について検討を重ね、本発明を完成した。

【0007】前記課題を解決するための本発明は次のとおりである。第1発明は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき皮膜中のFe濃度が5重量%以上15重

量%以下であり、かつ、めっき皮膜は、頂部が平坦な厚膜部分と、残余の薄膜部分とからなり、該厚膜部分は、平坦な頂部の直径が $150\mu\text{m}$ 以下であり、また該薄膜部分は、該厚膜部分の膜厚の1%以上40%以下の膜厚を有する部分の面積率が皮膜全体の20%以上80%以下であることを特徴とする、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0008】第2発明は、めっき皮膜は、体積率で1%以上30%未満の $\zeta$ 相を含み、残部が $\delta$ 1相と $\Gamma$ 1相および $\Gamma$ 相から成ることを特徴とする、第1発明に記載の耐パウダリング性に極めて優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0009】第3発明は、めっき皮膜は、 $\zeta$ 相の体積率が1%未満であり、残部が $\delta$ 1相と $\Gamma$ 1相および $\Gamma$ 相からなることを特徴とする、第1発明に記載の摩擦特性と耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0010】第4発明は、めっき皮膜中の $\Gamma$ 相の50%以上がめっき皮膜の厚膜部分の皮膜/下地鋼板界面に存在することを特徴とする、第1発明～第3発明に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0011】第5発明は、下地鋼板が、0.1重量%以上のSi、0.010重量%以上のP、0.1重量%以上のAl、1.0重量%以上のMnのうちのいずれか一種または二種以上を含むことを特徴とする、第1発明～第4発明に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0012】第6発明は、第1発明～第5発明に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するにあたり、亜鉛めっき浴中で鋼板表面の50%以上の領域に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させ、めっき皮膜の合金化処理において $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させた部分で合金化を抑制してめっき皮膜に凹凸を形成し、次いで調質圧延において調質圧延ロールによってめっき皮膜の凸部の頂部を平坦にすることを特徴とする、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0013】第7発明は、めっき皮膜の合金化処理における加熱速度を $15^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上とすることを特徴とする、第6発明に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0014】第8発明は、めっき前の鋼板表面に、粒子状あるいは薄膜状の、Si、Mn、P、Alのうちのいずれか一種又は二種以上の元素を含む酸化物を付与し、亜鉛めっき浴中で鋼板表面に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させることを特徴とする、第6発明又は第7発明に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0015】第9発明は、下地鋼板に、0.1重量%以上のSi、0.010重量%以上のP、0.1重量%以上のAl、1.0重量%以上のMnのうちのいずれか

種又は二種以上を添加し、焼鈍によりめっき前の鋼板表面に粒子状あるいは薄膜状の、Si、Mn、P、Alのうちのいずれか一種又は二種以上の元素を含む酸化物を析出させることを特徴とする、第8発明に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0016】第10発明は、めっき前の鋼板表面に付与した粒子状の酸化物の大きさが、厚さが5nm以上200nm以下で、直径が5nm以上500nm以下であることを特徴とする、第8発明または第9発明に記載の耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。まず、第1発明の限定理由について述べる。

(1) 皮膜中のFe濃度：5～15重量%

皮膜中のFe濃度が5重量%未満では、摩擦特性が劣る。また、15重量%より大きいと、皮膜と下地鋼板の界面に $\Gamma$ 相が厚く生成し、耐パウダリング性が劣る。したがって、皮膜中のFe濃度の範囲は、5重量%以上15重量%以下とした。

【0018】本発明の最大の特徴は皮膜の形状にある。図1は、合金化処理後調質圧延を施した本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜断面の顕微鏡写真の一例、図2は、前記合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜断面構造の模式図である。図1、図2に示されるように、めっき皮膜には、頂部が調質圧延ロールで潰されて平坦になった厚さの厚い部分と、これより厚さの薄い部分が認められる。本発明では、頂部が平坦で厚さの厚い部分を厚膜部分と称し、この厚膜部分より厚さの薄い部分を薄膜部分と称している。厚膜部分では、厚さが比較的均一な部分が広範囲に認められる。

【0019】本発明では、めっき皮膜に頂部が平坦な厚膜部分と薄膜部分を有することによって、加工の際にめっき皮膜に付加される圧縮力を効果的に逃がし、皮膜が受ける損傷を小さくすることができる。

【0020】(2) 厚膜部分の頂部の直径： $150\mu\text{m}$ 以下

厚膜部分の頂部の直径が $150\mu\text{m}$ より大きいと、前記の効果が発揮されず、耐パウダリング性が劣る。したがって、厚膜部分の頂部の直径は $150\mu\text{m}$ 以下とした。

【0021】厚膜部分の頂部の直径の測定方法は以下の通りとする。反射型電子顕微鏡（以下、SEM）あるいは光学顕微鏡を用いて、めっき皮膜の表面を100倍以上の倍率で観察する。 $1\text{mm}^2$ 以上の面積を観察し、頂部が平坦な部分の最大長さを測定し、厚膜部分の頂部の直径とする。

【0022】(3) 薄膜部分のめっき厚さ：厚膜部分のめっき厚さの1%以上40%以下

薄膜部分のめっき厚さが厚膜部分のめっき厚さの40%

を越えると、前記の効果が十分に発揮されず耐パウダリング性に劣る。また、1%未満では、めっき付着量に見合う耐食性が得られない。したがって、薄膜部分のめっき厚さは厚膜部分のめっき厚さの1%以上40%以下とした。ここで、薄膜部分のめっき厚さとは、薄膜部分の平均めっき厚さをいう。厚膜部分のめっき厚さとは、厚膜部分の平均めっき厚さをいう。

【0023】(4) 薄膜部分の面積率：皮膜全体の20%以上80%以下

厚膜部分の膜厚の1%以上40%以下の膜厚を有する薄膜部分の面積率が皮膜全体の20%未満では、前記の圧縮力を逃がす効果が十分に発揮されず耐パウダリング性に劣る。また、薄膜部分の面積率が皮膜全体の80%を越えると、逆に厚膜部分の面積率が小さくなり、安定した耐食性が得られない。したがって、20%以上80%以下とした。

【0024】次に、第2発明および第3発明の限定理由について述べる。第2発明と第3発明は、皮膜中の $\zeta$ 相の体積率の範囲が異なる。これは、様々なプレス成形条件に応じて、最適な材料を提供するためである。

【0025】(5) めっき皮膜中の $\zeta$ 相の体積率：1%以上30%未満

$\delta$ 1相、 $\Gamma$ 1相および $\Gamma$ 相から成る皮膜中に $\zeta$ 相を生成させることによって、第1発明に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の耐パウダリング性を更に向上させることができる。 $\zeta$ 相の体積率が1%未満では、その効果が認められない。また、30%を越えると、摩擦特性が低下し、プレス成形を困難にする。したがって、 $\zeta$ 相の体積率は1%以上30%以下とした。

【0026】(6) めっき皮膜中の $\zeta$ 相の体積率：1%未満

一方、プレス成形条件によっては、摩擦特性をより重視する場合もある。その場合は、 $\zeta$ 相の体積率を1%未満とし、摩擦特性を向上させる。

【0027】次に、第4発明の限定理由を述べる。

(7) めっき皮膜中に存在する $\Gamma$ 相のうち、めっき皮膜の厚膜部分の皮膜/下地鋼板界面に存在する割合：50%以上

第4発明は、上記めっき皮膜の耐パウダリング性をさらに高める効果がある。めっき皮膜中で発生したクラックは皮膜/下地鋼板界面付近まで達し、皮膜/下地鋼板界面にそって伝播することにより、めっき皮膜の剥離に至る。皮膜/下地鋼板の密着性は下地鋼板に接する合金相が $\Gamma$ 相であると非常に劣る。本発明者らは、めっき皮膜中に存在する $\Gamma$ 相の50%以上をめっき皮膜の厚膜部分の皮膜/下地鋼板界面に存在させることにより、 $\Gamma$ 相を不連続にした結果、皮膜/下地鋼板界面に沿ったクラックの伝播を抑制することにより、界面での密着性を高めることができることを発見した。厚膜部分の皮膜/下地鋼板界面に存在する $\Gamma$ 相の割合が50%未満では、 $\Gamma$ 相

の存在を不連続にする効果が十分でないため、この割合を50%以上とした。

【0028】次に、第5発明の限定理由について述べる。

(8) 下地鋼板のSi濃度：0.1重量%以上

第1発明～第4発明に記載した合金化溶融亜鉛めっき皮膜を得るためには、下地鋼板にSiを添加することが効果的である。本発明の鋼板を連続溶融亜鉛めっき装置で製造する際、SiはFeと比較して易酸化性元素であるため、めっき前の還元工程において、鋼板表面に酸化物として濃化する。この酸化物が、その後のめっき工程および合金化処理工程において、下記(12)で述べる効果により、皮膜の合金化反応を不均一にし、皮膜を厚膜部分と薄膜部分から成る構造とするのに役立つ。Siが0.1重量%未満では、上記の効果が十分に発揮されないため、Si濃度は0.1重量%以上とした。

【0029】(9) 下地鋼板のP濃度：0.010重量%以上

Pも、Siと同様の効果が得られる。0.01重量%未満では効果が不十分であるため、P濃度は0.01重量%以上とした。

【0030】(10) 下地鋼板のAl濃度：0.1重量%以上

Alも、Siと同様の効果が得られる。0.1重量%未満では効果が不十分であるため、Al濃度は0.1重量%以上とした。

【0031】(11) 下地鋼板のMn濃度：1.0重量%以上

Mnも、Siと同様の効果が得られる。1.0重量%未満では効果が不十分であるため、Mn濃度は1.0重量%以上とした。

【0032】次に、本発明の最大の特徴であるめっき皮膜に $\mu$ mレベルの凹凸を付与する方法を規定する。めっき皮膜に凹凸を作製する方法として、本発明者らは、めっき条件、合金化条件と、皮膜構造との関連を詳細に調べることにより、合金化処理時において合金化の速度を部分的に制御することによって、めっき皮膜に制御された凹凸を形成し、調質圧延でめっき皮膜の凸部の頂部を平坦にする下記の方法を見出した。

【0033】(12) めっき浴中で鋼板表面の50%以上の領域に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させ、合金化処理において部分的に合金化を抑制してめっき皮膜に凹凸を形成し、次いで調質圧延を行って調質圧延ロールでめっき皮膜の凸部の頂部を潰して平坦にする。

【0034】第6発明は、めっき浴中で $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を合わせて鋼板表面の50%以上の領域に形成させ合金化処理において部分的に合金化を抑制してめっき皮膜に凹凸を形成し、調質圧延の圧延ロールによってめっき皮膜の凸部を潰して平坦に平坦な頂部を形成する。従来技術では、めっき浴中のFe-Znの合金化反応の

抑制を、めっき浴中で鋼板表面に形成されるFe(Zn)-Al合金相を利用して行っている。このような方法は、合金化処理により均一な膜厚を有する皮膜を形成させることを目的としている。従って一般にめっき皮膜の厚さは均一である。このような方法でも、皮膜に凹凸が生じる場合があるが、制御されたものではなく、調質圧延で形成される厚膜部分の平坦な頂部の直径は150  $\mu\text{m}$ よりも大きい。すなわち従来方法では、皮膜に制御された凹凸を付与することはできない。

【0035】本発明は、合金化抑制層として、めっき浴中で形成させた $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を利用する。これらの合金相中にAlを含ませるとなお抑制効果は高くなる。めっき浴中で $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させた部分は、合金化処理を行っても、合金化はほとんど進まない。一方、合金化抑制効果が弱いところ(例えば、 $\delta$ 相結晶の境界など)で局所的に合金化が進む。前者がめっき皮膜の薄膜部に、後者がめっき皮膜の厚膜部になる。めっき浴中で形成される $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相の大きさや分布を制御することにより、調質圧延後のめっき皮膜に第1発明の範囲の凹凸形状を作製することができる。

【0036】なお、合金相として $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相の他に $\gamma$ 相やFe(Zn)-Al相も一部、混在してもよいが、 $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相の界面に占める割合は多い、例えば50%以上である、ほうが有利である。

【0037】(13)皮膜の合金化処理における加熱速度:15°C/sec以上

第7発明は、皮膜の合金化処理における加熱速度を規定する。前項で述べたように、本発明の皮膜を得るためには、合金化反応の不均一性を利用することが有効である。合金化処理時の加熱速度を大きくすると、この不均一性が増大される傾向がある。そこで、皮膜の合金化処理における加熱速度を15°C/sec以上とした。

【0038】(14)先に述べた耐パウダリング性向上効果は、めっき皮膜の薄膜部と厚膜部の厚さの差が大きいほど高いことが期待できる。薄膜部の厚さはめっき浴中で形成する $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相の厚さで決まる。この厚さが2  $\mu\text{m}$ を超えると上記の効果が小さくなる可能性があるため、めっき浴中で鋼板表面に形成する $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相の厚さは2  $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0039】(15)めっき前の鋼板表面に粒子状あるいは薄膜状のSi、Mn、P、Alのうち二種類以上の金属元素を含む酸化物を付与し、亜鉛めっき浴中で鋼板表面に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成させる。

【0040】第8発明は、めっき浴中で $\delta$ 相及び/又は

$\Gamma$ 1相鋼板表面に形成させる方法の一つを規定する。本発明者らは、めっき前の鋼板表面に粒子状あるいは薄膜状のSi、Mn、P、Alのうち二種類以上の金属元素を含む酸化物を付与することにより、第6又は第7発明で述べたような、めっき浴中で鋼板表面に $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相を形成できることを見出した。

【0041】(16)下地鋼板に、0.1重量%以上のSi、0.010重量%以上のP、0.1重量%以上のAl、1.0重量%以上のMnのうち一種又は二種以上を添加し、めっき直前に焼鈍する。

【0042】第8発明を実現する具体的な方法の一つは、第9発明によるものである。すなわち、下地鋼板に、0.1重量%以上のSi、0.010重量%以上のP、0.1重量%以上のAl、1.0重量%以上のMnのうち一種又は二種以上を添加し、めっき直前に焼鈍する。そうすることにより鋼板表面に粒子状あるいは薄膜状のSi、Mn、P、Alのうち二種類以上の金属元素を含む酸化物を析出させることができ、第8発明を満たすことができる。

【0043】(17)粒子状の酸化物の厚さ:5nm以上200nm以下

第10発明は、第7〜第9発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、下地鋼板表面に付与する粒子状の酸化物の大きさを制限するものである。酸化物の大きさが、厚さが200nm、直径500nmを越えると、酸化物自体による合金化抑制効果が働いて $\delta$ 相及び/又は $\Gamma$ 1相の形成が不安定になることがある。一方、厚さおよび直径が5nm以下であると、めっき浴中ZnとFeが過剰に反応し、合金化が一様に進み皮膜の成長速度に不均一を作ることができないことがある。したがって、酸化物の厚さを5nm以上200nm以下、直径を5nm以上500nm以下と限定した。

【0044】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、下地鋼板の製造方法については特に限定されず、通常の酸洗板あるいは冷圧板でよい。また、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の製造装置についても特に限定されず、例えば通常使用されている連続式溶融亜鉛めっき装置でよい。本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板に、FeあるいはNiを主成分とした上層めっきを施し、プレス成形性を更に改善する方法も、本発明の範囲内に含まれる。

【0045】

【実施例】本発明の実施例を以下に示す。

(実施例1)表1に示す鋼を溶製した。

【0046】

【表1】

記号	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	V	(wt%) 種類
A	0.10	0.25	1.65	0.030	0.001	0.05	0.20	0.05	本発明鋼
B	0.05	0.45	1.55	0.005	0.003	0.05	0.35	0.05	本発明鋼
C	0.0010	0.03	0.60	0.075	0.001	0.05	0.21	0.00	本発明鋼
D	0.0021	0.01	0.05	0.081	0.002	0.05	0.00	0.00	本発明鋼
E	0.10	0.03	2.05	0.008	0.001	0.05	0.20	0.00	本発明鋼
F	0.15	0.25	0.65	0.005	0.003	0.05	0.21	0.05	本発明鋼
G	0.008	0.01	0.50	0.075	0.001	0.35	0.00	0.00	本発明鋼
H	0.14	0.03	0.67	0.005	0.002	0.05	0.00	0.00	比較鋼

【0047】表1において、本発明鋼とは第5発明に規定する成分組成を含む鋼、比較鋼とは、第5発明に規定する成分組成を含まない鋼である。

【0048】すなわち、鋼A～Gは本発明鋼で、鋼Aは、Si、Mn、Pが添加され、鋼Bは、Si、Mnが添加され、鋼C、鋼Dは、Pが添加され、鋼Eは、Mnが添加され、鋼Fは、Siが添加され、鋼Gは、P、Alが添加され、これらの鋼の成分組成はどれも、第5発明を満足している。鋼Hは比較鋼で、第5発明で規定された成分は添加されていない。

【0049】これらの鋼を鍛造し、得られたスラブを板厚2.6mmに熱間圧延した。熱間圧延は、仕上げ温度を900℃とし、仕上げ圧延後、600℃で巻き取った。その後、酸洗し、一部はそのままめっきの下地鋼板とし、残りはさらに冷間圧延して板厚1.0mmの冷延鋼板を得た。

【0050】次いで、前記で得た鋼板を用い、連続式溶融亜鉛めっき装置で合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製した。すなわち、鋼板に還元、焼鈍、冷却、両面への溶融めっき、ガスワイピングを行った。めっき付着量は片面当たり50～60g/m<sup>2</sup>になるようにした。

【0051】引き続き、誘導加熱炉を用いて合金化処理を行った。皮膜中の $\zeta$ 相体積率の制御は最高到達鋼板温度を変化させることで行った。 $\zeta$ 相体積率を1%以上30%未満とする皮膜については、最高到達鋼板温度を550℃未満とし、 $\zeta$ 相体積率を1%未満とする皮膜については、最高到達鋼板温度を550℃以上とした。合金化処理に続いて、冷却、伸長率1%の調質圧延を行い、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製した。

【0052】このようにして作製した合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、以下に示す方法で評価した。

【0053】めっき皮膜の形状については、SEMでめっき皮膜の断面を長さ10mmにわたって観察し、 $\zeta$ 相

の体積率、厚膜部分のめっき厚さ、厚膜部分のめっき厚さの1%以上40%以下の膜厚を有する薄膜部分の面積率、および厚膜部分に存在する $\Gamma$ 相と皮膜全体の $\Gamma$ 相の体積の比を測定した。断面観察によって測定した $\zeta$ 相の面積率を $\zeta$ 相の体積率とし、また厚膜部分に存在する $\Gamma$ 相と皮膜全体の $\Gamma$ 相の各々の面積の比を両者の体積の比とした。厚膜部分のめっき厚さは、観察範囲内で無作為に10点の観察位置を選び、その平均値を採用した。また、断面観察によって厚膜部分のめっき厚さの1～40%の範囲にある薄膜部分の割合を求め、これを厚膜部分のめっき厚さの1%以上40%以下の膜厚を有する薄膜部分の面積率とした。また、皮膜の表面を1mm<sup>2</sup>以上観察し、連続する厚膜部分の直径を測定した。厚膜部分の直径については、観察された厚膜部分の中で最も大きい部分の長さを直径とした。

【0054】めっき皮膜中のFe濃度については、ICP分析により測定した。耐パウダリング性については、ドロビー試験を行い、単位面積当たりの皮膜剥離量を測定し、皮膜剥離量10g/m<sup>2</sup>未満を合格とした。ここで、ドロビー試験とは、潤滑油を塗布した鋼板を、ビードとダイスで挟んだ状態で引き抜き、その後テープ剥離試験を行い、試験の前後の重量差から、めっき皮膜の剥離量を評価する試験方法である。ビードは先端角度90°の三角ビードを用い、成形高さは4mm、ビードとダイスの押し付け荷重は500kgfとした。

【0055】摩擦特性については、接触面積3mm×10mmの超硬質鋼のビードを400kgfの荷重で鋼板に押し付けたまま、鋼板を引き抜き、この際に引き抜き荷重を測定し、押し付け荷重と引き抜き荷重の比をもって摩擦係数とした。評価結果を、表2に記載した。

【0056】

【表2】



実験 No.	成分	下地鋼板		合金化条件		付着量 片面積 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	Fe 濃度 (wt%)	合金相 種類	めっき皮膜			$\Gamma_a/\Gamma_t$ (%) (注1)	耐パウダリング性 摩擦係数	種類
		種類	板厚 (mm)	加熱 速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )	最高 板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )				相 体積率 (%)	薄膜部分 の面積率 (%)	厚膜部分 最大長さ ( $\mu\text{m}$ )			
1	A	酸洗板	2.6	20	526	55	10.5	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	5.3	55	25	65	0.16	本発明例
2	A	冷圧板	1.0	20	540	54	10.3	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	6.8	57	35	57	0.16	本発明例
3	A	冷圧板	1.0	20	540	51	11.5	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	0.6	62	32	84	0.14	本発明例
4	A	冷圧板	1.0	20	543	51	10.4	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	26.4	67	41	57	0.16	本発明例
5	A	冷圧板	1.0	20	545	58	9.7	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	7.0	11	59	59	0.16	比較例
6	A	冷圧板	1.0	20	545	56	10.1	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	5.6	6	66	83	0.16	比較例
7	A	冷圧板	1.0	20	537	55	8.7	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	8.2	38	328	73	0.16	比較例
8	A	冷圧板	1.0	20	587	53	17.6	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	0.5	87	36	84	0.14	比較例
9	B	酸洗板	2.6	20	528	55	9.8	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	15.7	60	40	68	0.16	本発明例
10	B	冷圧板	1.0	20	541	57	10.7	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	11.2	46	62	59	0.16	本発明例
11	C	酸洗板	2.6	20	495	57	10.5	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	3.7	28	115	71	0.16	本発明例
12	C	冷圧板	1.0	20	558	56	10.5	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	0.5	23	106	73	0.14	本発明例
13	D	酸洗板	2.6	20	499	54	10.0	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	6.7	32	134	90	0.16	本発明例
14	D	冷圧板	1.0	20	536	55	9.9	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	9.1	35	147	67	0.16	本発明例
15	E	酸洗板	2.6	20	532	52	8.7	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	8.5	65	46	65	0.16	本発明例
16	E	冷圧板	1.0	20	568	52	9.1	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	0.7	57	28	68	0.14	本発明例
17	F	酸洗板	2.6	20	545	54	10.0	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	5.2	44	64	64	0.16	本発明例
18	F	冷圧板	1.0	20	575	58	11.2	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	0.2	58	45	68	0.14	本発明例
19	G	酸洗板	2.6	20	505	54	9.8	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	10.5	62	42	70	0.16	本発明例
20	G	冷圧板	1.0	20	630	51	10.8	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	8.7	58	27	69	0.16	本発明例
21	H	酸洗板	2.6	7	525	55	9.5	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	8.5	5	186	80	0.16	比較例
22	H	冷圧板	1.0	7	545	55	8.1	$\delta$ , $\epsilon$ , $\Gamma$ , $\Gamma'$	5.4	3	245	79	0.16	比較例

(注1)  $\Gamma_a/\Gamma_t$ : [厚膜部分の皮膜/下地鋼板界面にある「相」の量]/[皮膜全体の「相」の量] $\times 100$  (%)

【0057】以下、表2に示した実施例について述べる。実験No. 1、2、4、9、10、11、13、14、15、17、19、20は本発明例である。合金化処理時の加熱速度が $15^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上であり、下地鋼板、めっき皮膜が、第1発明、第2発明、第4発明、第5発明を満足し、耐パウダリング性に優れていた。

【0058】実験No. 3、12、16、18も本発明例である。合金化処理時の加熱速度が $15^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上であり、下地鋼板、めっき皮膜が、第1発明、第3発明、第4発明、第5発明を満足し、耐パウダリング性に優れると共に、摩擦特性にも優れていた。

【0059】実験No. 5、6は比較例である。薄膜部分の面積率が20%未満だったため、耐パウダリング性に劣っていた。

【0060】実験No. 7は比較例である。厚膜部分の最大長さが $150\mu\text{m}$ 以上であったため、耐パウダリング性に劣っていた。

【0061】実験No. 8は比較例である。皮膜中のF\*

\* e濃度が15重量%を超えていたため、 $\Gamma$ 相が厚く生成し、耐パウダリング性に劣ったものと考えられる。

20 【0062】実験No. 21、22は比較例である。鋼成分が第5発明を満たさず、かつ、合金化処理時の加熱速度が $15^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満だったため、皮膜の形態が第1発明を満たさず、耐パウダリング性に劣っていた。

【0063】(実施例2)めっき浴中で鋼板表面に形成された合金相の形態の異なる種々の鋼板(めっき付着量:片面当たり $50\sim 60\text{g}/\text{m}^2$ )を、誘導加熱炉を用いて最高到達鋼板温度 $500^{\circ}\text{C}$ 以上の条件で合金化処理し、次いで冷却、伸長率1%の調質圧延を行い、調質圧延後の鋼板のめっき皮膜のFe含有量を調査し、更にめっき皮膜の形状をSEMにより調査し、第1発明に規定するめっき皮膜が得られているものを「○」、得られていないものを「×」とした。調査結果を表3に示す。

【0064】

【表3】

区分	めっき浴中で形成された合金相			皮膜の判定
	相	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相の面積率	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相の平均長さ	
発明例1	$\delta$ 相のみ	100%	$2\mu\text{m}$ 以下	○
発明例2	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相の混在	100%	"	○
発明例3	$\delta$ 相+ $\epsilon$ 相の混在	85%	"	○
発明例4	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相+ $\epsilon$ 相の混在	70%	"	○
発明例5	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相+ $\epsilon$ 相の混在	75%	"	○
比較例1	Al(Zn)-Fe相のみ	0%	"	×
比較例2	Al(Zn)-Fe相+ $\epsilon$ 相の混在	0%	"	×
比較例3	$\epsilon$ 相のみ	0%	"	×
比較例4	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相+ $\epsilon$ 相の混在	25%	"	×
発明例6	$\delta$ 相+ $\Gamma$ 相+ $\epsilon$ 相の混在	70%以上	$0.3\mu\text{m}$	○
発明例7	"	"	$1.2\mu\text{m}$	○

【0065】第6発明範囲を満足する発明例1~7は、何れもが第1発明に規定するめっき皮膜が得られている。第6発明範囲を満足しない比較例1~4は、第1発明に規定するめっき皮膜が得られていない。

50 【0066】(実施例3)表1の記号Hの成分組成の鋼板表面に厚さ $100\text{nm}$ の薄膜状の酸化シリコンを蒸着し、第8発明に規定する酸化物を付与した鋼板を準備した。この鋼板に亜鉛めっき(めっき付着量:片面当たり



60 g/m<sup>2</sup>) し、めっき後のめっき皮膜の合金相の形態をSEM及び透過顕微鏡(以下、TEM)により調査した。また、めっき後の鋼板を誘導加熱炉を用いて最高到達鋼板温度500℃以上の条件で合金化処理し、次いで冷却、伸長率1%で調質圧延を行い、調質圧延後のめっき皮膜の形状をSEMにより調査した。めっき後のめっき皮膜の合金相の形態は第6発明範囲を満足しており、また調質圧延後のめっき皮膜は第1発明範囲を満足していた。

【0067】(実施例4) Si:0.25重量%、Mn:1.6重量%、P:0.03重量%を添加した鋼板を熱処理して、その表面にSi-Mn-Oを析出させた鋼板(鋼板A)を準備した。表面の酸化物を調査したところ、粒状Si-Mn酸化物と薄膜状Si-Mn酸化物が混合したもので、粒状Si-Mn酸化物の大きさは、厚さ30nm、直径50nmであった。

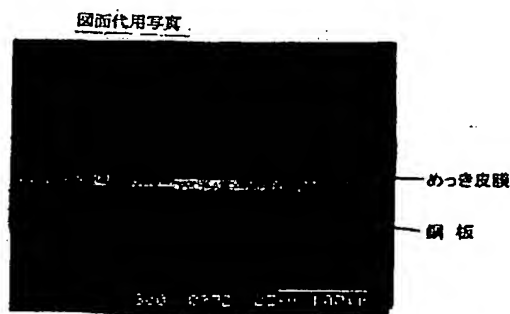
【0068】また、Si:0.01重量%、Mn:0.8重量%、P:0.03重量%を添加した鋼板を熱処理してその表面に酸化物を析出させた鋼板(鋼板B)を準備した。表面の酸化物を調査したところ、厚さ2nmの薄膜状Si-Mn酸化物が形成されていた。

【0069】前記各々の鋼板に亜鉛めっき(めっき付着量:片面当たり60 g/m<sup>2</sup>) し、めっき後のめっき皮膜の合金相の形態をSEM及びTEMにより調査した。また、実施例3と同様、めっき後の鋼板を合金化処理、冷却、調質圧延を行い、調質圧延後のめっき皮膜の形状をSEMにより調査した。

【0070】鋼板Aは、めっき後のめっき皮膜の合金相はδ相とζ相の混在相でδ相の面積率は75%で、調質圧延後のめっき皮膜は第1発明範囲を満足していた。一方、鋼板Bは、めっき後のめっき皮膜の合金相はδ相とζ相の混在相であったが、δ相の面積率は10%で、調質圧延後のめっき皮膜は第1発明範囲を満足していなかった。

\*

【図1】



\*【0071】(実施例5) 実施例4と同様の、Si:0.25重量%、Mn:1.6重量%、P:0.03重量%を添加した鋼板を熱処理して、その表面のSi-Mn-Oの析出状態の異なる鋼板(鋼板C、鋼板D)を準備した。表面の酸化物を調査したところ、何れも粒状Si-Mn酸化物が析出しており、その大きさは、鋼板Cでは厚さ20nm、直径60nmであり、鋼板Dでは厚さ2nm、直径30nmであった。

【0072】前記各々の鋼板に亜鉛めっき(めっき付着量:片面当たり45~60 g/m<sup>2</sup>) し、めっき後のめっき皮膜の合金相の形態をSEM及びTEMにより調査した。また、実施例3と同様、めっき後の鋼板を合金化処理、冷却、調質圧延を行い、調質圧延後のめっき皮膜の形状をSEMにより調査した。

【0073】鋼板Cは、めっき後のめっき皮膜の合金相はδ相とζ相の混在相でδ相の面積率は70%で、調質圧延後のめっき皮膜は第1発明範囲を満足していた。一方、鋼板Dは、めっき後のめっき皮膜の合金相はδ相とζ相の混在相であったが、δ相の面積率は5%で、調質圧延後のめっき皮膜は第1発明範囲を満足していなかった。

【0074】

【発明の効果】以上に示したように、本発明によれば、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。

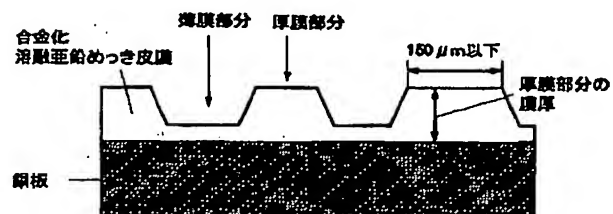
【0075】本発明によって製造された鋼板は、表面に合金化溶融亜鉛めっき皮膜を有しているために耐食性に優れ、かつ耐パウダリング性に優れているため、自動車車体をはじめ多くの用途に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜断面の顕微鏡写真。

【図2】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜の断面構造の模式図。

【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 淳一  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
(72)発明者 名越 正泰  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 濱田 悦男  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内  
Fターム(参考) 4K027 AA02 AA22 AA23 AB28 AB36  
AB37 AB38 AB42 AC12 AC15  
AC73 AC87 AE18 AE25 AE27